

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 35171**

(54)

Fibres antistatiques de polyamide et procédé de leur préparation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). D 01 F 6/90; C 09 K 3/16.

(22)

Date de dépôt ..... 18 octobre 1974, à 15 h 59 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 octobre 1973, n. 407.680 au nom de Rodney Lee Wells.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 16-5-1975.

(71)

Déposant : Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

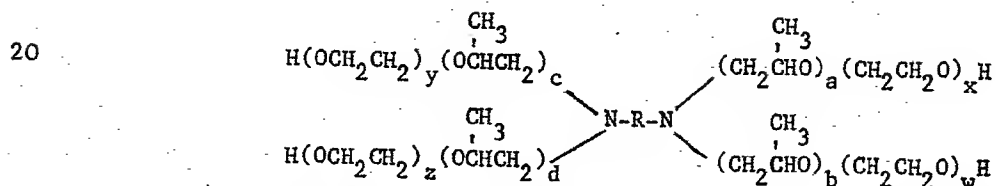
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

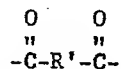
Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de filature par extrusion d'une structure filamenteuse à partir d'un polymère synthétique de polyamide et, plus particulièrement, un procédé pour former un filament, un filé ou similaires, antistatiques améliorés par filature par extrusion d'un polyamide  
5 linéaire synthétique générateur de fibres.

On a suggéré d'accroître l'utilité des fibres synthétiques et d'améliorer en particulier leurs propriétés antistatiques en incorporant au polymère un éther polyalkylénique de poids moléculaire élevé. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.475.898 décrit l'utilisation de poly(éthylène-  
10 propylène)étherglycols à cet effet. Plus récemment, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.657.386 indique que certains copolymères d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène à base d'éthylènediamine sont particulièrement utiles pour préparer des fibres antistatiques de polyamide. Bien que ces brevets apportent des améliorations considérables, on a poursuivi les recherches  
15 pour tenter de trouver des additifs antistatiques plus efficaces. On a proposé d'accroître l'utilité des fibres synthétiques de polyamide, en dispersant dans le polyamide un composé antistatique qui est le produit de la réaction d'un tétrol de formule :



où a, b, c, d, w, x, y et z représentent chacun un nombre entier et R est un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 13 atomes de  
25 carbone, ce composé ayant un poids moléculaire compris entre environ 4000 et environ 50000, et d'au moins un composé choisi parmi ceux fournissant le radical divalent suivant :



30 où R' représente un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 30 atomes de carbone. Cependant, on s'est heurté à des problèmes graves dans la filature par extrusion par suite de la fréquence des bosses sur la fibre. On entend par "bosses" des sections élargies du filament dont la longueur ne dépasse pas plusieurs diamètres du filament. Les bosses peuvent  
35 être formées par une substance étrangère non orientable qui gêne l'étirage normal des fibres dans une section réduite, en provoquant un élargissement. Les substances étrangères, qui semblent contribuer à la formation des bosses dans le cas présent, sont le polymère carbonisé de la face de la filière

d'extrusion et les gels formés dans le polymère. Les gels semblent être la cause principale, les bosses étant formées probablement par un gel non orientable du polymère réticulé. La dégradation thermique du polymère peut constituer un facteur causal important.

5 Les réactions qui se produisent lors de la dégradation thermique des polyamides renfermant des additifs de type polyéther d'alkylène ne sont pas entièrement élucidées. Il semble que la dégradation thermique forme un produit de décomposition servant à former des liaisons transversales entre les groupes amide et des chaînes de polymère adjacentes. La réaction  
10 de décomposition est lente et forme finalement un réseau moléculaire tridimensionnel qu'on peut appeler gel de polymère et qui, éventuellement, atteint un stade où il forme un revêtement infusible sur les parois du réacteur et de l'appareillage.

Une difficulté importante que provoque la formation de ce gel de  
15 polymère sur les parois intérieures est que de temps en temps des morceaux s'en détachent et passent dans le courant de polymère où ils endommagent l'appareillage de filature.

Cependant, la difficulté principale est due au gel de polymère qui a atteint une structure tridimensionnelle sans être encore devenu infusible. Ce  
20 gel de polymère est facilement entraîné par le courant de polymère. Comme il est fondu ou au moins ramolli, il traverse la pompe et même le milieu filtrant en provoquant des discontinuités ou des différences de viscosité du filament filé. Lorsqu'on étire ensuite à froid ces filaments, ces défauts peuvent provoquer des ruptures qui, soit entraînent une rupture totale du fil, soit  
25 forment des bosses qui constituent des défauts de qualité des filés finals.

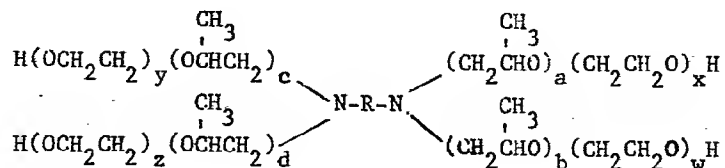
L'invention a pour objet :

- d'éviter les difficultés ci-dessus en réduisant au minimum la formation de gel dans le polyamide fondu,
- d'éviter l'accumulation du gel de polymère sur les parois du  
30 réacteur, dans la pompe ou dans le milieu de filtration, lorsqu'on file le polyamide en l'extrudant, et
- d'améliorer l'uniformité et la qualité des filaments ou fibres formés à partir du polymère fondu, en particulier de réduire au minimum la formation des bosses sur les filaments.

35 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

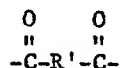
Selon l'invention, on améliore le procédé de formation d'une fibre de polyamide antistatique à partir d'un polymère de polyamide générateur de fibres renfermant environ 1 à 12 % en poids d'un composé antistatique qui est le produit réactionnel d'un tétrol de formule :

5

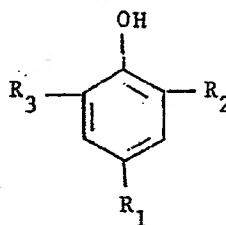


où a, b, c, d, w, x, y et z représentent chacun un nombre entier et R est un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 13 atomes de carbone, ce tétrol ayant un poids moléculaire compris entre environ 4000 et environ 50000, et d'au moins un composé fournissant le radical divalent suivant :

15



où R' est un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 30 atomes de carbone, par extrusion du polymère fondu à travers un orifice dans un milieu de refroidissement, puis étirage des filaments obtenus qui consiste à dissoudre avant l'extrusion dans le produit à extruder au moins 0,5 % et, de préférence, 0,5 à 8 % par rapport au poids du composé antistatique d'un phénol de formule :



où R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle renfermant 1 à 12 atomes de carbone, R<sub>2</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone.

On prépare le nouveau composé antistatique en faisant réagir un tétrol comme précédemment décrit, avec un composé d'allongement de chaîne, par exemple un acide dicarboxylique, pour former un polymère à chaîne allongée, essentiellement ramifié, ayant une viscosité à l'état fondu d'environ 800 à 50000 cPo, de préférence de 1500 à 25000 cPo, à 100°C. De préférence, la fraction oxyde

d'éthylène constitue 10 à 90 % du poids moléculaire du composé antistatique. Le rapport molaire du composé d'allongement de chaîne au tétrol est de préférence compris entre environ 0,7 et 1,0.

Les phénols alkylés qu'on utilise dans l'invention sont des composés connus dont certains sont commercialisés. On alkyle facilement les phénols avec divers catalyseurs et agents d'acylation (voir Price, Organic Reactions III, 58 (1946). La préparation des dialkyl-2,6 phénols par alkylation directe est relativement difficile, mais un tel procédé est décrit dans Journal of Organic Chemistry, 21, 712 (1956).

Le tétrol qui subit un allongement de chaîne pour être utilisé comme additif antistatique dans l'invention est décrit en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.979.528. Ces tétrols sont commercialisés sous forme des copolymères séquencés de la série Tetronic et ont des poids moléculaires compris entre 1650 et plus de 26000. Les tétrols de cette série varient par la longueur de la chaîne poly(oxyéthylène) et de la chaîne poly(oxypropylène). Un numéro de code à 3 ou 4 chiffres indique la composition moléculaire. Lorsqu'on utilise 4 chiffres, les deux premiers indiquent le poids moléculaire moyen de la partie hydrophobe (branches poly(oxypropylène) sur l'alkylènediamine). Lorsqu'on utilise 3 chiffres, le premier sert à cet effet. Le dernier chiffre de chaque numéro de code représente le pourcentage pondéral des motifs hydrophiles (poly(oxyéthylène)) arrondi aux 10 % les plus proches. Les tétrols des exemples sont décrits de cette façon.

Comme diamines servant à préparer les tétrols, en plus de l'éthylènediamine, on peut utiliser des diamines dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 13 atomes de carbone, de préférence des alkyldiamines inférieures dont le radical alkyle inférieur renferme 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples caractéristiques d'acides et d'esters apportant le radical difonctionnel d'allongement de chaîne sont les esters dialkyls des acides phtalique, isophtalique ou téréphtalique tels que le téréphtalate de diméthyle et les acides adipique, phtalique, téréphtalique, sébacique, glutarique, pimélique, isocinchomérique et leurs esters.

Les fibres antistatiques de l'invention peuvent également renfermer des additifs classiques pour fibres, tels que des antioxydants, des stabilisants, des délustrants, des auxiliaires de teintures et des colorants.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre un procédé de préparation d'un additif antistatique préféré utile dans l'invention. On prépare le polymère à chaîne allongée à partir d'un tétrol couvert par le brevet des Etats-Unis d'Amérique

5 n° 2.979.528 et commercialisé sous le nom de Tetronic 1504.

On introduit 300 g de Tetronic 1504 (poids moléculaire 12500) dans un ballon à trois cols muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'une ampoule à robinet. On agite le Tetronic 1504, puis on le chauffe à 105°C et on ajoute au contenu du ballon 4,2 g de téréphtalate de diméthyle (poids moléculaire 10  
10 194,2). On poursuit l'agitation pendant 3,25 h à 200°C après achèvement de l'addition. On refroidit le produit à la température ordinaire. Il est constitué d'un solide mou ayant une viscosité à l'état fondu de 13820 cPo à 100°C mesurée avec un viscosimètre Brookfield. La viscosité du Tetronic 1504 de départ est de 200 cPo à 100°C.

15 EXEMPLE 2

Dans un réacteur en verre muni d'un dispositif de chauffage et d'un agitateur, on introduit un mélange de 1520 g d'ε-caprolactame et 80 g d'acide aminocaproïque. On balaie le mélange avec de l'azote et on l'agite en le chauffant à 255°C pendant 1 h, sous la pression atmosphérique, en effectuant  
20 une réaction de polymérisation. On poursuit le chauffage et l'agitation sous la pression atmosphérique en balayant par l'azote pendant encore 4 h pour achever la polymérisation. Pendant les 30 dernières minutes de polymérisation, on ajoute au polycapramide 4,0 g de dioctadécyl-2,6 p-crésol et 50 g du composé antistatique de l'exemple 1, et on poursuit l'agitation pour mélanger intimement les additifs dans le polymère. On introduit de l'azote dans le réacteur  
25 et on maintient une faible pression en extrudant le polymère sous forme d'un ruban. On refroidit le ruban de polymère, on le granule, on le lave et on le sèche. Le polymère est un solide blanc ayant une viscosité relative d'environ 55 à 60 déterminée à la concentration de 11 g de polymère dans 100 ml d'acide formique à 90 % à 25°C (selon la norme américaine ASTM D-789-62T).

30 On fond les granules de polycapramide renfermant les additifs à environ 285°C, puis on les file par extrusion sous une pression manométrique d'environ 103 bars, à travers une filière à 16 orifices ayant chacun un diamètre de 0,36 mm, en formant une fibre ayant un titre de 250 deniers. On recueille la fibre à la vitesse d'environ 305 m/mn et on l'étire à environ 3,5 fois sa  
35 longueur d'extrusion en formant un filé titrant 70 deniers. Pour simplifier, on appelle ci-après ce filé, filé A. On prépare, comme précédemment décrit, un filé témoin renfermant l'agent antistatique sans dioctadécyl-2,6 p-crésol.

Pour simplifier, on appelle ci-après ce filé, filé B. On prépare, comme précédemment décrit, un second filé témoin ne renfermant pas de composé antistatique ni de composé phénolique qu'on appelle ci-après, pour simplifier, filé C.

- 5 On tisse les filés A, B et C en formant des tissus classiques à armure toile. On découpe les tissus en échantillons larges de 7,6 cm et longs de 22,9 cm. On évalue les propriétés antistatiques des échantillons selon la technique générale décrite dans "Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists", édition de 1969, volume 45, 10 pages 206-207. Cette technique d'essai est intitulée "Electrostatic Clinging of Fabrics : Fabric-to-Metal Test" et porte la référence AATCC 115-1969. Selon ce test, le filé C présente des propriétés antistatiques médiocres, c'est-à-dire que la durée moyenne pour que les échantillons de tissu se détachent complètement d'eux-mêmes du métal est supérieure à 300 s après 5 à 25 cycles 15 de lavage. Au contraire, les filés A et B présentent d'excellentes propriétés antistatiques, par exemple la durée moyenne pour que les échantillons de tissu se détachent d'eux-mêmes complètement du métal est d'environ 120 s après 25 cycles de lavage. En ce qui concerne les couleurs, le filé A est blanc, le filé B est jaune foncé, le filé C est blanc. On détermine également 20 le nombre de bosses au kilogramme des filés A, B et C, comme indiqué dans l'exemple 3.

### EXEMPLE 3

- Cet exemple illustre le procédé utilisé pour localiser, identifier et calculer le nombre de bosses par kg des filés A, B et C préparés dans 25 l'exemple 2. Dans ce procédé, une bosse est par définition un emplacement élargi d'un filament dont la longueur n'est pas supérieure à plusieurs diamètres de filament. Ce procédé peut être utilisé pour des filés monofilamentaires ou multifilamentaires ; cependant, il ne s'applique pas à la plupart des types de filés ondulés.

- 30 Selon ce test, on étire directement un filé titrant 70 deniers à partir d'un rouleau en utilisant un aspirateur pneumatique, et on le fait passer à travers une ouverture de 0,0508 mm de largeur. Cette ouverture est constituée d'un orifice de contrôle (gabarit) en céramique, bien connu dans l'art. On met en évidence la présence d'une bosse par l'arrêt du passage du 35 filé à travers l'ouverture. On sépare les filaments et on détermine si la raison de l'arrêt du filé est due à une bosse ou à l'extrémité tordue d'un filament rompu. Pour obtenir des résultats représentatifs, on fait passer environ 75 g de filé à travers l'orifice et on compte le nombre de bosses. Le

tableau I ci-dessous indique le nombre de bosses obtenu lorsqu'on étudie les filés A, B et C.

TABLEAU I

Détermination du nombre de bosses par kg

5	<u>Echantillon de filé</u>	<u>Nombre de bosses/kg de filé</u>
	Filé A	7.496
	Filé B	39.290
	Filé C	5.189

10 Il convient de noter que le filé de polyamide obtenu sans additifs présente un nombre relativement réduit de bosses au kg de 5.189. L'addition du composé antistatique au polyamide élève le nombre de bosses au kg à 39.290. Cependant, l'addition du composé antistatique et du composé phénolique de l'invention réduit le nombre de bosses au kg à 7.496.

EXEMPLE 4

15 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est qu'on introduit les divers additifs au départ avec le caprolactame. La fibre antistatique obtenue est blanche et ne comporte que 7.275 bosses/kg.

EXEMPLE 5

20 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est qu'on introduit l'additif antistatique avec le caprolactame sans ajouter de composé phénolique. La fibre antistatique obtenue est jaune foncé et présente 37.257 bosses/kg.

EXEMPLE 6

25 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est que l'additif antistatique est le produit de la réaction du Tetronic 1304 et du téréphtalate de diméthyle dans un rapport molaire de 1 à 0,7. L'additif a une viscosité à l'état fondu de 1600 cPo à 100°C.

30 On ajoute 60 g du composé antistatique, 2,5 g de dihexadécyl-2,6 p-crésol et 6,4 g d'une dispersion aqueuse à 50 % de dioxyde de titane. La fibre est blanche et présente 7.055 bosses/kg.

EXEMPLE 7

35 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est qu'on utilise comme composé phénolique le di-t-butyl-2,6 hexyl-4 phénol et qu'on polymérise le polyamide à partir du polyadipate de (hexaméthylène-ammonium). La fibre antistatique est blanche et comporte 8.774 bosses/kg.



EXEMPLE COMPARATIF 8

A - On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est qu'on utilise 90 g d'additif antistatique de l'exemple 6 avec 1 g de thiodipropionate de dilauryle et 3,6 g de dioctadécyl-2,6 p-crésol. La fibre obtenue est jaune pâle et comporte 7.055 bosses/kg.

B - On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 (filé A) si ce n'est qu'on utilise 90 g de l'additif antistatique de l'exemple 6 avec 3,6 g de dioctadécyle-2,6 p-crésol. La fibre est blanche et non jaune pâle comme lorsqu'on utilise le thiodipropionate de dilauryle en A. Le filé comporte 7.573 bosses/kg.

On prépare des tissus à partir des filés obtenus en A et B et on les vieillit par chauffage à l'étuve à 100°C pendant 72 h. Le tissu obtenu à partir des filés de B ne présente qu'un faible changement de coloration et est comparable à un tissu témoin réalisé sans addition d'agent antistatique, tandis que le tissu obtenu à partir du filé de A jaunit bien plus que le témoin. Ces résultats indiquent que le composé phénolique de l'invention doit être utilisé sans addition du composé de type thio. Ceci contraste avec ce qui est indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.386.942 qui décrit la stabilisation de copolymères de polyuréthane ne jaunissant pas.

Dans des tests complémentaires, on détermine que le poids moléculaire du tétrol, utilisé pour préparer le composé antistatique à chaîne allongée, est de préférence compris entre environ 4000 et environ 50000, la portion oxyde d'éthylène constituant d'environ 10 à 90 % du poids moléculaire du composé.

De préférence, les fibres antistatiques renferment d'environ 2 % à environ 8 % du composé antistatique.

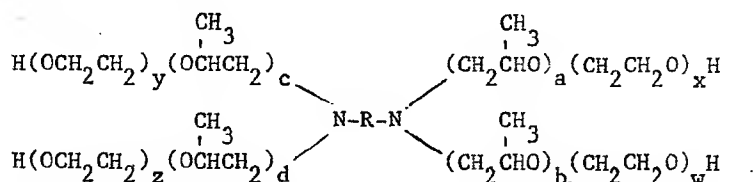
On entend ici par "fibres antistatiques" des fibres donnant des résultats satisfaisants dans le test de fixation et le test de frottement décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.657.386. On entend ici par "fibre" un filé multifilamentaire, un monofilament et toutes les formes connues des fibres synthétiques. On entend par "polyamides" les polymères obtenus par condensation des diamines et de diacides ou par polymérisation des lactames ou des aminoacides formant une résine synthétique caractérisée par la présence de motifs -CONH-. On entend par "fragment oxyde d'éthylène" une portion de molécule chimique de formule  $-(CH_2CH_2O)-$ .

Il est préférable que le composé antistatique et le composé phénolique soient répartis de façon pratiquement uniforme dans le polyamide. Le composé phénolique est particulièrement efficace lorsque l'additif antistatique est introduit au début de la polymérisation.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

## REVEN DICATIONS

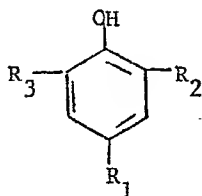
1. Procédé de formation d'une fibre de polyamide antistatique à partir d'un polymère de polyamide générateur de fibres renfermant environ 1 % à 12 % en poids d'un composé antistatique qui est un produit réactionnel à chaîne allongée d'un tétrol de formule :



- où a, b, c, d, w, x, y et z représentent chacun un nombre entier et R représente un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 13 atomes de carbone, ce tétrol ayant un poids moléculaire compris entre environ 4000 et environ 50000, et d'au moins un composé fournissant un radical divalent de formule :

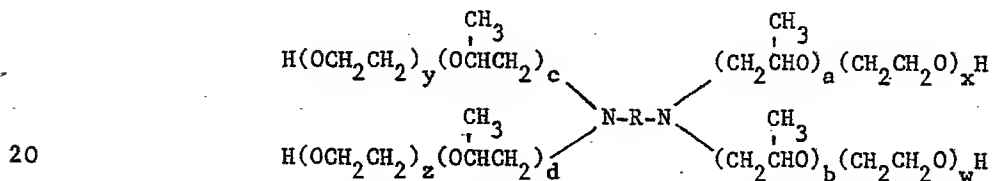


- où R' est un radical divalent dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 30 atomes de carbone, par extrusion du polymère fondu à travers un orifice dans un milieu de refroidissement, puis étirage du filament obtenu, caractérisé en ce qu'on dissout, avant l'extrusion dans le produit à extruder, au moins 0,5 % en poids par rapport au poids du composé antistatique d'un phénol de formule :

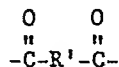


- où R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle renfermant 1 à 12 atomes de carbone; R<sub>2</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on incorpore aux fibres 0,5 à 8 % en poids du composé phénolique par rapport au poids du composé antistatique.

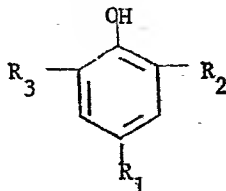
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé phénolique est le dioctadécyle-2,6 p-crésol ou le dihexadécyl-2,6 p-crésol.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la viscosité à l'état fondu du composé antistatique est comprise entre environ 800 à 50000 cPo à 100°C, les fragments oxyde d'éthylène constituent environ 10 à 90 % du poids moléculaire du composé antistatique, et le composé phénolique est le dioctadécyl-2,6 p-crésol.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la viscosité à l'état fondu du composé antistatique est comprise entre environ 800 et 50000 cPo à 100°C, les fragments oxyde d'éthylène constituent environ 10 à 90 % du poids moléculaire du composé antistatique, et le composé phénolique est le dihexadécyl-2,6 p-crésol.
6. Fibre de polyamide antistatique comportant moins de  $8,8 \times 10^3$  bosses/kg de fibre, caractérisée en ce qu'elle renferme environ 1 à 12 % en poids d'un composé antistatique qui est un produit réactionnel à chaîne allongée d'un tétrol de formule :



- où a, b, c, d, w, x, y et z représentent chacun un nombre entier et R est un radical difonctionnel correspondant à un hydrocarbure renfermant 1 à 13 atomes de carbone, le tétrol ayant un poids moléculaire compris entre environ 4000 et environ 50000, et d'au moins un composé fournissant un radical divalent de formule :



- où R' représente un radical difonctionnel dérivant d'un hydrocarbure renfermant 1 à 30 atomes de carbone, et d'au moins 0,5 % en poids par rapport au poids du composé antistatique d'un phénol de formule :



- où R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle renfermant 1 à 12 atomes de carbone, R<sub>2</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle renfermant 4 à 18 atomes de carbone.

7. Fibres selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'on incorpore aux fibres 0,5 à 8 % en poids du composé phénolique par rapport au poids du composé antistatique.
8. Fibres selon la revendication 7, caractérisées en ce que le composé phénolique est le dioctadécyl-2,6 p-crésol ou le dihexadécyl-2,6 p-crésol.
9. Fibres selon la revendication 7, caractérisées en ce que la viscosité à l'état fondu du composé antistatique est comprise entre environ 800 et 50000 cPo à 100°C, les fragments oxyde d'éthylène constituent environ 10 à 90 % du poids moléculaire du composé antistatique et le composé phénolique est le dioctadécyl-2,6 p-crésol.
10. Fibres selon la revendication 7, caractérisées en ce que la viscosité à l'état fondu du composé antistatique est comprise entre environ 800 et 50000 cPo à 100°C, les portions oxyde d'éthylène constituent environ 10 à 90 % du poids moléculaire du composé antistatique et le composé phénolique est le dihexadécyl-2,6 p-crésol.